

24. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

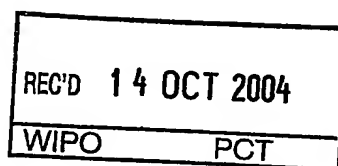
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 3 3 9 6 1 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 3 3 9 6 1 0 ]

出 願 人      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

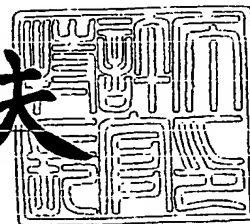


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   6 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫

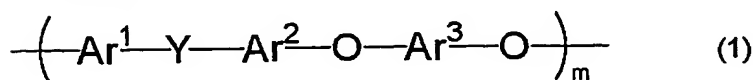


【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156257  
【提出日】 平成15年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
    【氏名】 小野寺 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
    【氏名】 佐々木 繁  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
    【氏名】 屋鋪 大三郎  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002093  
    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100093285  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 久保山 隆  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113000  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中山 亨  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100119471  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 榎本 雅之  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010238  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0212949

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

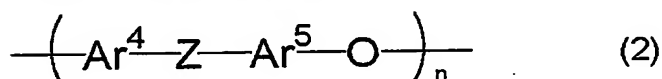
酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基が導入されたセグメントが、下記一般式 (1)



(式中、 $m$ は10以上の整数を表し、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ のいずれか少なくとも一つは酸基を有し、 $\text{Ar}^3$ は酸基を有していても有していなくても良い。 $\text{Y}$ は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表すが、複数ある $\text{Y}$ は互いに異なっても良い。)

で表され、

酸基が実質的に導入されていないセグメントが下記一般式 (2)



(式中、 $n$ は10以上の整数を表し、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良い。 $\text{Z}$ は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表すが、複数ある $\text{Z}$ は互いに異なっても良い。)

で表される繰返し構造を含むことを特徴とするブロック共重合体。

## 【請求項 2】

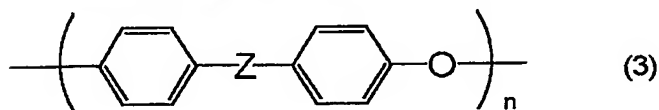
酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比が、5:95～40:60であることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体。

## 【請求項 3】

酸基が、強酸基又は超強酸基であることを特徴とする、請求項1乃至2のいずれかに記載のブロック共重合体。

## 【請求項 4】

酸基が実質的に導入されていないセグメントが、下記一般式 (3)



(式中、 $n$ 、及び、 $\text{Z}$ は前記の意味を表す。)

で表されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のブロック共重合体。

## 【請求項 5】

イオン交換容量が、0.8 meq/g～2.4 meq/gであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の共重合体。

## 【請求項 6】

請求項1乃至5何れかに記載の共重合体を有効成分とする高分子電解質。

## 【請求項 7】

請求項6に記載の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項 8】

請求項6に記載の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の高分子電解質膜および／または請求項 8 に記載の触媒組成物を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】ブロック共重合体及びその用途

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ブロック共重合体に関し、高分子電解質、なかでも燃料電池用として好適に用いられるブロック共重合体及びその用途に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、プロトン伝導性を有する高分子すなわち高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとする、側鎖に超強酸としてのパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである脂肪族系高分子を有効成分とする高分子電解質が、燃料電池用の膜材料、イオン交換成分として用いた場合に発電特性が優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの種の材料は非常に高価であること、耐熱性が低いこと、膜強度が低く何らかの補強をしないと実用的でないことなどの問題が指摘されている。

## 【0003】

こうした状況において、上記高分子電解質に替わり得る安価で特性の優れた高分子電解質の開発が近年活発化してきている。

例えば、スルホン酸基が実質的に導入されていないセグメントおよびスルホン酸基が導入されたセグメントを有するブロック共重合体であって、前者のセグメントがポリエーテルスルホンからなり、後者のセグメントがジフェニルスルホンとスルホン酸基を有するビフェノールとのエーテル結合体を繰返し単位とするブロック共重合体が提案されている（特許文献1）。

## 【0004】

【特許文献1】特開2003-031232号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、上記のようなブロック共重合体は、燃料電池等の高分子電解質として、十分満足し得るものではなく、より優れた性能を示す共重合体が望まれていた。

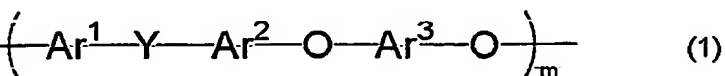
## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者等は、燃料電池等の高分子電解質として、より優れた性能を示すブロック共重合体を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、酸基が導入されたセグメントとして、ジフェニルスルホンやベンゾフェノン骨格部分に酸基を有するブロック共重合体が、高分子電解質、とりわけ燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において、優れた性能を示すことを見出すとともに更に種々の検討を加え、本発明を完成した。

## 【0007】

すなわち本発明は、[1]酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基が導入されたセグメントが、下記一般式（1）

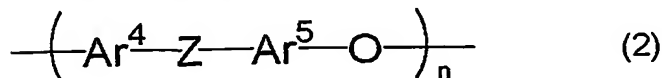


（式中、 $m$ は10以上の整数を表し、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ

基で置換されていても良い。 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ のいずれか少なくとも一つは酸基を有し、 $Ar^3$ は酸基を有していても有していなくても良い。 $Y$ は、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表すが、複数ある $Y$ は互いに異なっても良い。)

で表され、

酸基が実質的に導入されていないセグメントが下記一般式 (2)



(式中、 $n$ は10以上の整数を表し、 $Ar^4$ 、 $Ar^5$ は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数6~10のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良い。 $Z$ は、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表すが、複数ある $Z$ は互いに異なっても良い。)

で表される繰返し構造を含むことを特徴とするブロック共重合体を提供するものである。

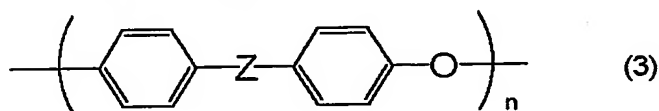
#### 【0008】

また、本発明は、[2]酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比が、5:95~40:60であることを特徴とする上記[1]のブロック共重合体を提供するものである。

#### 【0009】

さらに本発明は、[3]酸基が、強酸基又は超強酸基であることを特徴とする上記[1]乃至[2]いずれかのブロック共重合体、

[4]酸基が実質的に導入されていないセグメントが、下記一般式 (3)



(式中、 $n$ 、及び、 $Z$ は前記の意味を表す。)

で表されることを特徴とする上記[1]乃至[3]いずれかのブロック共重合体、

[5]イオン交換容量が、0.8 meq/g~2.4 meq/gであることを特徴とする上記[1]乃至[4]いずれかの共重合体、

[6]上記[1]乃至[5]いずれかの共重合体を有効成分とする高分子電解質、

[7]上記[6]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜、

[8]上記[6]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物、

[9]上記[7]の高分子電解質膜および/または上記[8]の触媒組成物を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池等を提供するものである。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

本発明のブロック共重合体は、高分子電解質、とりわけ燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において優れた性能を示す。そのうえ燃料電池のプロトン伝導膜として用いた場合、高い発電特性を示すので、本発明のブロック共重合体は高分子電解質として工業的に有利である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体は、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基が導入されたセグメントが、式(1)で表される繰返し構造で構成されることすなわち $Ar^1$ 、 $Ar^2$ のいずれか少なくとも一つは酸基を有することを特徴とする。 $Ar^3$ は酸基を有していても有していなくても良い。

## 【0012】

式(1)における $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ は互いに独立に2価の芳香族基を表すが、2価の芳香族基としては、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、フルオレンジルなどの炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ芳香族基などが挙げられる。好ましくは、2価の炭化水素系芳香族基である。

ここで、2価の芳香族基は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数6~10のアリールオキシ基で置換されていても良く、炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、2, 2-ジメチルプロピル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル等の炭素数1~10のアルキル基、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアルキル基等が挙げられる。

## 【0013】

また置換されていても良い炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、2, 2-ジメチルプロピル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル等の炭素数1~10のアルキル基、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアルキル基等が挙げられる。

置換されていても良い炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*n*-ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、*tert*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*n*-ペンチルオキシ、2, 2-ジメチルプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、2-メチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等の炭素数1~10のアルコキシ基、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアルコキシ基等が挙げられる。

## 【0014】

また置換されていても良い炭素数6~10のアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル等の炭素数6~10のアリール基、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアリール基等が挙げられる。

置換されていても良い炭素数6~10のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ、ナフチルオキシ等の炭素数6~10のアリールオキシ基、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアリールオキシ基等が挙げられる。

式(1)における $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ は、上記のような置換基で置換されていても良い2価の芳香族基を表すが、なかでも $Ar^1$ 、 $Ar^2$ としてはフェニレンがより好ましく、 $Ar^3$ としてはフェニレン、ビフェニレン等がより好ましい。

## 【0015】

本発明においては、上記のような $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ のうち、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ のいずれが少なくとも一つは酸基を有していることを特徴とする。 $Ar^3$ は酸基を有していても有

していなくても良いが、有していることが好ましい。

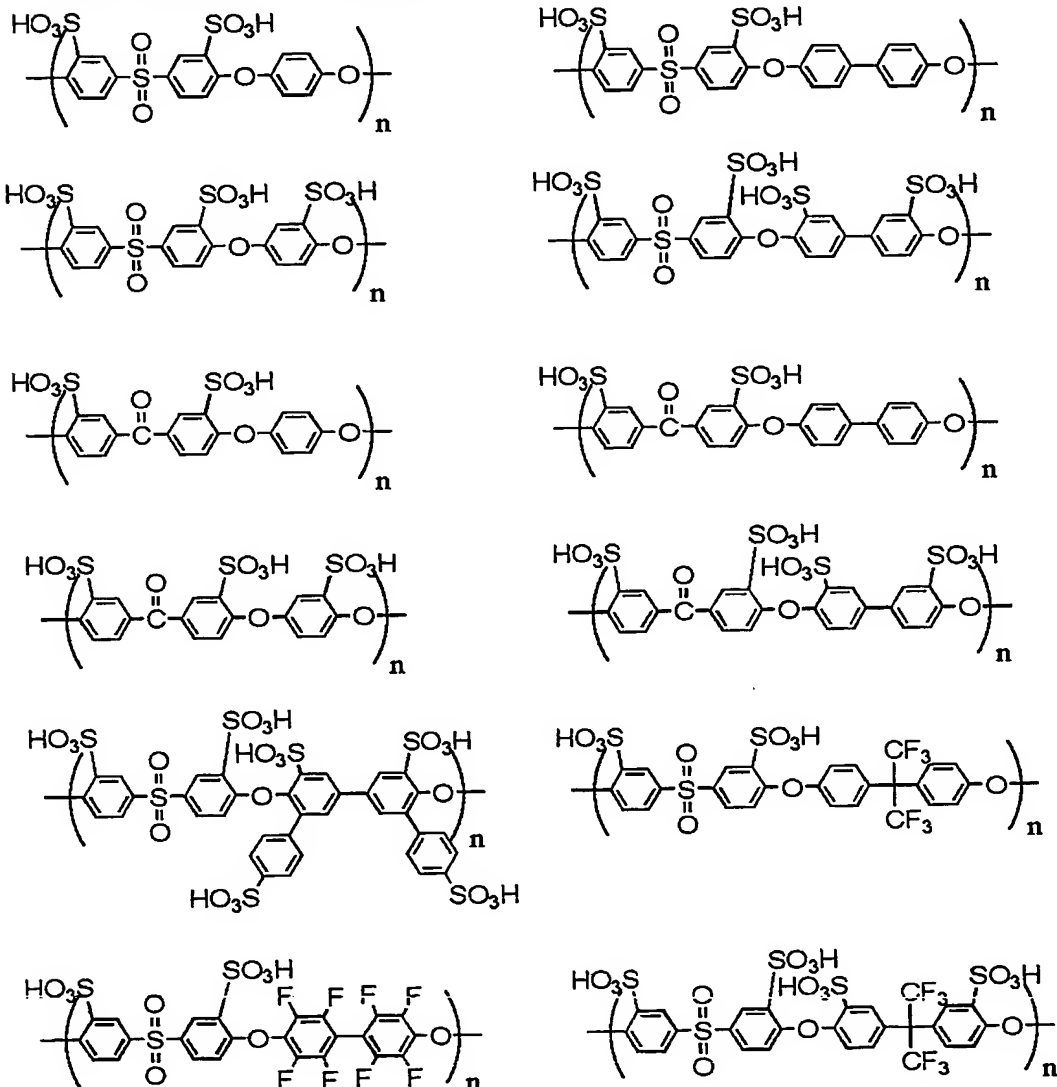
ここで、酸基としては、例えば、カルボン酸、ホスホン酸等の弱酸基、スルホン酸等の強酸基、スルホン酸、スルホニルイミド、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホニルイミド等の超強酸基などが挙げられる。中でも強酸の基、超強酸の基が好ましく、例えば、スルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸などが好適に用いられる。

かかる酸基は、該繰返し単位を構成する式(1)の芳香環1個当たり平均0.5個以上導入されている場合が好ましく、とりわけ実質的に全ての芳香環に1個ずつ以上導入されている場合が好ましい。

また、式(1)におけるYは、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。複数あるYは、互いに異なっても良いが、同一であることが好ましい。

#### 【0016】

繰返し構造(1)の代表例としては、例えば、以下のものが例示される。



また酸基として、上記のスルホン酸基の代わりにホスホン酸基またはカルボン酸基が置換したものも例示される。

#### 【0017】

本発明は、上記のような酸基が導入されたセグメントを有することを特徴とするものであるが、かかるセグメントの他に前記式(2)で表される酸基が実質的に導入されていないセグメントを有する。



ここで酸基が実質的に導入されていないセグメントとしては、セグメントを構成する繰返し単位当りの酸基の導入量が平均 0.1 個以下であるものが挙げられる。

また式 (2) における  $Ar^4$ 、 $Ar^5$  は、互いに独立に 2 価の芳香族基を表し、その代表例としては、例えば、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン等の 2 価の単環性芳香族基、1, 3-ナフタレンジイル、1, 4-ナフタレンジイル、1, 5-ナフタレンジイル、1, 6-ナフタレンジイル、1, 7-ナフタレンジイル、2, 6-ナフタレンジイル、2, 7-ナフタレンジイル等の 2 価の縮環系芳香族基、3, 3'-ビフェニリレン、3, 4'-ビフェニリレン、4, 4'-ビフェニリレン等の 2 価のビフェニリレン基などが挙げられる。

これらの 2 価の芳香族基は、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良く、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基又は炭素数 6~10 のアリールオキシ基の具体例としては、上記  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  におけると同様のものが挙げられる。

#### 【0018】

中でも、 $Ar^4$ 、 $Ar^5$  としては無置換であるか、フルオロ基で置換されている場合が好ましい。

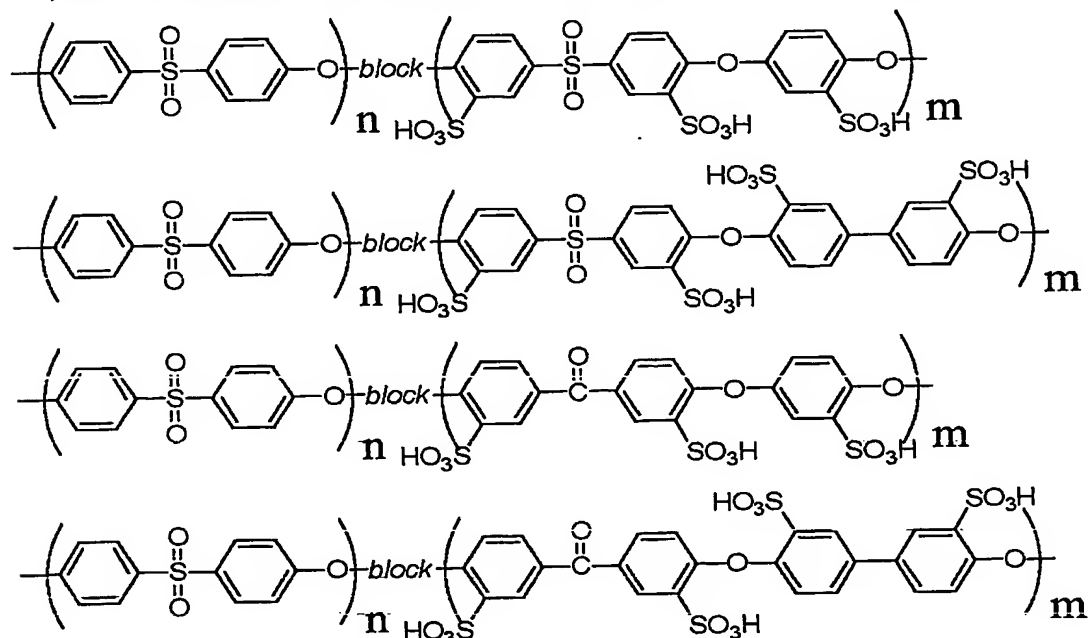
また、式 (2) における Z は、 $-CO-$  または  $-SO_2-$  を表す。複数ある Z は、互いに異なっても良いが、同一であることが好ましい。

#### 【0019】

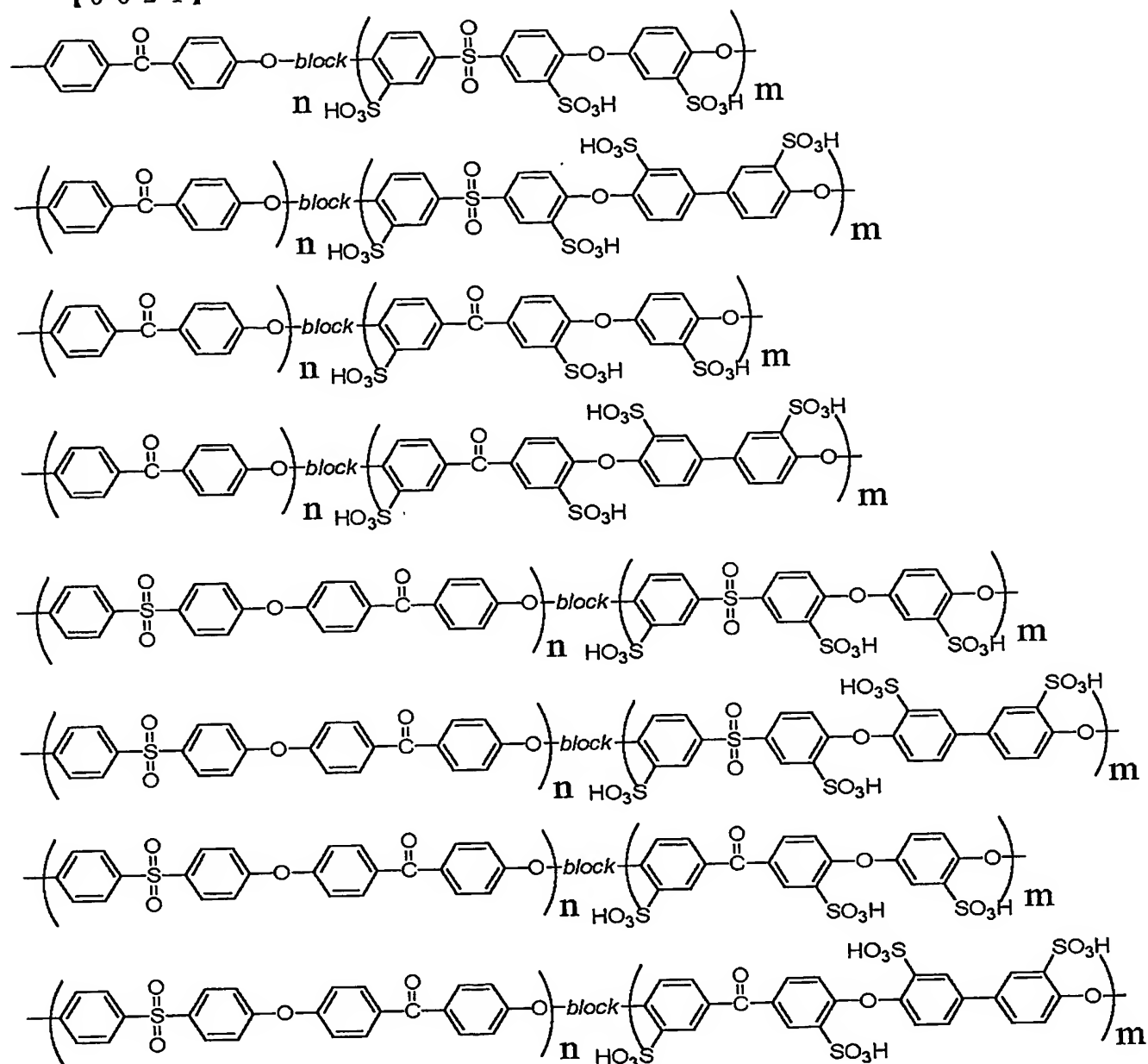
酸基が実質的に導入されていないセグメントの代表例としては、Z が、 $-CO-$  を表す場合は、例えば上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルケトンに由来するセグメントが挙げられ、Z が、 $-SO_2-$  を表す場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルスルホン等に由来するセグメントが挙げられ、両者を含む場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルケトンエーテルスルホン等が挙げられる。

#### 【0020】

本発明のブロック共重合体は、セグメントとして、上記のような特定の部位に酸基が導入された繰返し構造 (1) と、酸基が実質的に導入されていない繰返し構造 (2) とを有するものであるが、その代表例としては、例えば以下のものが挙げられる。



## 【0021】



## 【0022】

本発明のブロック共重合体は、セグメントとして、上記のような特定の部位に酸基が導入された繰返し構造(1)と、酸基が実質的に導入されていない繰返し構造(2)とを有するものである。

その製造方法としては、例えば、I. 酸基が導入されていない繰返し構造(1)と繰返し構造(2)からなるブロック共重合体を製造した後、繰返し構造(1)に選択的に酸基を導入する方法、II. 繰返し構造(1)としての酸基が導入されたポリマーを製造した後、繰返し構造(2)からなるポリマーと結合させてブロック共重合体を得る方法、III. 上記のIとIIを組み合わせる方法などが挙げられる。

## 【0023】

ここで、Iの方法における酸基が導入されていない繰返し構造(1)と繰返し構造(2)からなるブロック共重合体は、繰返し構造(1)を有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーと、繰返し構造(2)を有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーとを組み合わせる反

応させることにより製造し得る。

例えば、a. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有するポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、b. 両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有するポリマーと両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有する別のポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、c. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にヒドロキシ基を有する別のポリマーとを4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、パーフルオロビフェニル、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いて結合させる方法、d. 両末端にハロゲノ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有する別のポリマーとを4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いるか、脱ハロゲン縮合反応により結合させる方法などが例示される。また、上記反応と同様の素反応が起こりうる反応性基を有するポリマーおよびモノマーを重合反応させる方法によってブロック共重合体を製造し得る。

#### 【0024】

また酸基が導入されていない繰返し構造(1)と繰返し構造(2)からなるブロック共重合体に、酸基を導入する方法としては、例えば、I-1. ブロック共重合体を濃硫酸あるいは発煙硫酸に溶解あるいはサスペンドすることにより、もしくはブロック共重合体を有機溶媒に少なくとも部分的に溶解させた後、濃硫酸、クロロ硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄などを作用させることにより、スルホン酸基を導入する方法が挙げられる。

#### 【0025】

また前記IIの方法を用いて、すなわち繰返し構造(1)としての酸基が導入されたポリマーを製造した後、繰返し構造(2)からなるポリマーと結合させてブロック共重合体を製造する場合、例えば繰返し構造(1)は、上記I-1の酸基導入方法に準拠して製造し得るし(II-1)、あらかじめ酸基を導入したモノマーを重合することにより製造し得る(II-2)。またブロック共重合体は、例えば前記と同様な方法により製造し得る。

#### 【0026】

ここで、繰返し構造(1)のように電子吸引基を有する芳香環に一定量のスルホン酸基を厳密に制御して導入するためには、II-1の方法を用いるよりも、II-2の方法を用いる方が良好な結果を得ることができる。

#### 【0027】

かくして本発明のブロック共重合体を得られるが、ブロック共重合体全体としての酸基の導入量は、ブロック共重合体である高分子電解質1g当たり酸基0.1mmol~4.0mmol(イオン交換容量:0.1meq/g~4.0meq/g)が好ましく、中でもイオン交換容量で表して、0.8meq/g~2.4meq/gが特に好ましく、1.3meq/g~2.0meq/gがとりわけ好ましい。酸基導入量が少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基導入量が多過ぎると耐水性が不良となることがあるので好ましくない。

また、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は特に制限はないが、通常3:97~70:30であり、5:95~40:6が好ましく、10:90~33:67がさらに好ましく、15:85~30:70が特に好ましい。酸基が導入されたセグメントが少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基が導入されたセグメントが多過ぎると耐水性が不良となることがあるので好ましくない。

これらブロック共重合体全体としての酸基導入量は、酸基が導入されたセグメントの酸基導入数および/またはブロック組成および/または各ブロックの数平均分子量を変えることにより任意に制御できる。

#### 【0028】

本発明のブロック共重合体の平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して5000~1000000が好ましく、中でも15000~200000のものが

特に好ましい。

酸基が導入されたセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して2000~100000が好ましく、中でも4000~50000のものが特に好ましい。また、酸基が実質的に導入されていないセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して5000~200000が好ましく、中でも10000~100000のものが特に好ましい。

また本発明のブロック共重合体は、酸基が導入されたセグメント、及び酸基が実質的に導入されていないセグメントをそれぞれ一つ以上有するが、少なくともどちらか一方を二つ以上有する場合や、さらには両セグメントをそれぞれ二つ以上有する場合のような所謂マルチブロックになっている場合が特に好ましい。

#### 【0029】

次に、本発明のブロック共重合体を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。

この場合は、本発明のブロック共重合体は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。

具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がポリマーの溶解性が高く好ましい。

#### 【0030】

フィルムの厚みは、特に制限はないが10~300 $\mu$ mが好ましく、20~100 $\mu$ mが特に好ましい。10 $\mu$ mより薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、300 $\mu$ mより厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

#### 【0031】

またフィルムの各種物性改良を目的として、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明のブロック共重合体に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストするなどの方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

#### 【0032】

また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

#### 【0033】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、共重合体フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物

質を接合することにより製造することができる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

また、本発明のブロック共重合体は、固体高分子形燃料電池の触媒層を構成する触媒組成物の一成分であるプロトン伝導材料としても使用可能である。

このようにして製造された本発明の燃料電池は、燃料として水素ガス、改質水素ガス、メタノールを用いる各種の形式で使用可能である。

#### 【実施例】

##### 【0034】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

数平均分子量 ( $M_n$ ) は、GPCで測定し、ポリスチレン換算値で示した。

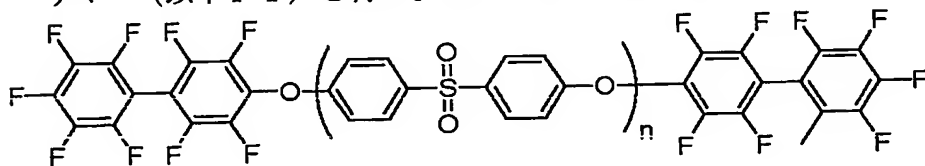
プロトン伝導度の測定は、温度 80℃、湿度 90% の条件で交流法で測定した。イオン交換容量は滴定法により求めた。また吸水率は、乾燥したフィルムを 100℃ の脱イオン水に 2 時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

##### 【0035】

##### 参考例 1

##### ポリエーテルスルホン（フッ素末端型）の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、窒素雰囲気下、スミカエクスセル PES 4003 P（住友化学工業製、水酸基末端型のポリエーテルスルホン）を 1000 g、炭酸カリウム 7.59 g、DMAc 2500 ml、およびトルエン 500 ml を加え、160℃ にて加熱攪拌して共沸脱水した。室温にて放冷後、デカフルオロビフェニル 53.6 g を加え 80℃ にて 3.5 時間加熱攪拌した。反応液を大量の水に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノール/アセトン混合溶媒で洗浄後、80℃ にて乾燥してフッ素末端型の下記ポリマー（以下 P1）を得た。 $M_n = 3.2 \times 10^4$



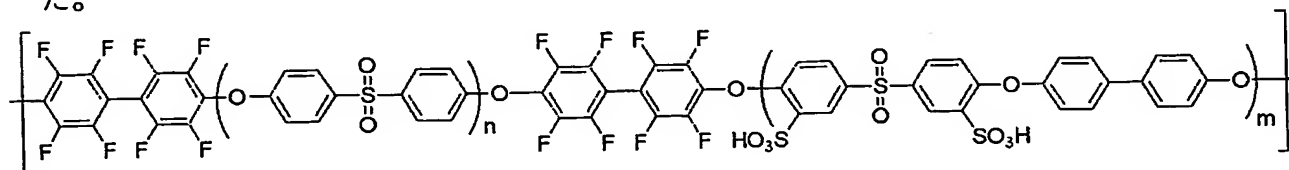
##### 【0036】

##### 実施例 1

##### ブロック共重合体の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.52 g (8.16 mmol)、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム 3.92 g (7.99 mmol)、炭酸カリウム 1.24 g (8.97 mmol) を加え、DMSO 100 mL およびトルエン 30 mL を添加した。その後バス温 140℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて 5 時間保温攪拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで十分に放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P1

) 6.7 g を加え、その後 80℃ にて 10 時間保温攪拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で洗浄濾過を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、9.43 g の下記ブロック共重合体を得た。



$$M_n = 1.2 \times 10^5$$

$$\text{イオン交換容量} \quad 1.04 \text{ meq/g}$$

$$\text{プロトン伝導度} \quad 2.22 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$$

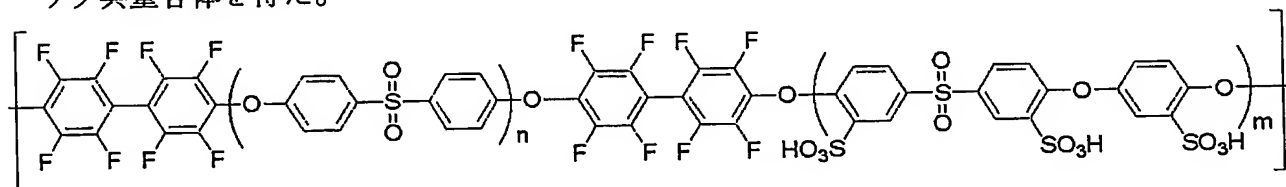
イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は 30 : 70 と算出された。

### 【0037】

#### 実施例 2

##### ブロック共重合体の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 4.63 g (20.3 mmol)、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム 9.81 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3.09 g (22.4 mmol) を加え、DMSO 140 mL およびトルエン 50 mL を添加した。その後バス温 140℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて 5 時間保温攪拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで十分に放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P1) 13.00 g を加え、その後 80℃ にて 30 時間保温攪拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、18.03 g の下記ブロック共重合体を得た。



$$M_n = 1.0 \times 10^5$$

$$\text{イオン交換容量} \quad 1.76 \text{ meq/g}$$

$$\text{プロトン伝導度} \quad 1.72 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$$

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は 33 : 67 と算出された。

## 【書類名】要約書

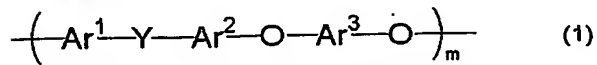
## 【要約】

## 【課題】

燃料電池等の高分子電解質として、より優れた性能を示すブロック共重合体を提供する。

## 【解決手段】

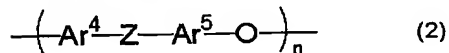
酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基が導入されたセグメントが、下記一般式(1)



(式中、 $m$ は10以上の整数を、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ は2価の芳香族基を表し、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ のいずれか少なくとも一つは酸基を有し、 $\text{Ar}^3$ は酸基を有していても有していなくても良い。 $\text{Y}$ は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表すが、複数ある $\text{Y}$ は互いに異なっているも良い。)

で表され、

酸基が実質的に導入されていないセグメントが下記一般式(2)



(式中、 $n$ は10以上の整数を、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ は2価の芳香族基を表す。 $\text{Z}$ は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表すが、複数ある $\text{Z}$ は互いに異なっているも良い。)で表される繰返し構造を含むことを特徴とするブロック共重合体。

## 【選択図】

なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 9 6 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社